

(19) 日本国特許庁 (JP) (12) 特 許 公 報 (B2) (11) 特許番号
第2667934号
(45) 発行日 平成9年(1997)10月27日 (24) 登録日 平成9年(1997)6月27日

(51) Int. Cl. °	識別記号	F I	
C08G 59/40	NKE	C08G 59/40	NKE
C08F 2/48	MDH	C08F 2/48	MDH
C08G 59/68	NLE	C08G 59/68	NLE
G03F 7/027	511	G03F 7/027	511
	515		515

請求項の数 1 (全15頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-511859	(73) 特許権者	999999999 アライド・シグナル・インコーポレーテッド アメリカ合衆国ニュージャージー州0796 2-2245, モーリスタウン, コロンビア ・ロード 101, ビー・オー・ボックス 2245
(86) (22) 出願日	平成4年(1992)4月15日	(72) 発明者	ラビン, スティーヴン・クレイグ アメリカ合衆国イリノイ州60084, ワウ コンダ, ノース・イースト・レイグショ ア・ドライブ 26478
(65) 公表番号	特表平6-507738	(74) 代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外6名)
(43) 公表日	平成6年(1994)9月1日	審査官	小林 均
(86) 国際出願番号	PCT/US92/03168		
(87) 国際公開番号	WO92/20014		
(87) 国際公開日	平成4年(1992)11月12日		
(31) 優先権主張番号	693, 890		
(32) 優先日	1991年5月1日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	855, 392		
(32) 優先日	1992年3月26日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニルエーテル-エポキシドポリマー類を用いた立体リソグラフィー

1

(57) 【特許請求の範囲】
【請求項1】 (a) ビニルエーテル官能化された化合物;
(b) エポキシ官能化された化合物;
(c) 有効量のカチオン性光開始剤;
から本質的に成る、立体リソグラフィーのためのポリマー
先駆物質組成物であって、
前記ビニルエーテル化合物及びエポキシ化合物が双方とも、
前記光開始剤によって放出される酸によって硬化されることができ、
かつ前記組成物がUV及び可視光レーザーにより成る群から選択される光源によって重合される際に最小の歪みを伴った適切な生強度を有する重合構造を提供することに
選択された比率を有し、前記ビニルエーテル化合物及びエポキシドの比率が次式：
 $M=F/E$

2

(式中、Mは組成物のビニルエーテル当量であって80〜800の値を有し、Fは組成物の全グラム重量、Eは組成物中のビニルエーテル当量数を表す。) によって定義される、前記ポリマー先駆物質組成物。
【発明の詳細な説明】
従来の技術
本発明は液体ポリマー先駆物質から固体形状を形成するための技術である立体リソグラフィーに関する。特に、そのようなポリマー先駆物質における改善に関する。
立体リソグラフィーはハル (Hull) に対する米国特許第4,575,330号に記述されている。この方法は、一連の重合された固体を形成することによって予定された三次元の形をつくりあげることを含む。固体の横断面は、液体を紫外レーザーのようなある形態の輻射に暴露させる

コンピューター制御されたシステムの監督のもとにポリマー先駆物質の浴の表面上に描き出される。それぞれの重合された層が形成された後に、その層は新しい層が頂上部に形成されることができるよう浴の中へ降下させられる。ハルは使用され得るポリマー先駆物質のタイプを詳細には議論せず、彼の議論は立体リソグラフィー方法において使用された装置に限られている。彼は、硬化性の液体（すなわち、ポリマー先駆物質）は、実際の目的物の形成時間を与えるのに十分に早く硬化するべきであり、粘性であるべきであり、比較的低い粘度を有するべきであり、UV光を吸収するべきであり、重合されないときは溶解性で重合されたときは不溶性であるべきであり、そして無毒性であるべきであると述べている。ハルは、アクリレート配合物が使用し得ることを示唆し、そして後に続く刊行物はアクリレー組成物がこのために好ましいことを示した。

アクリレート類は立体リソグラフィーにおける用途を完全に満足するものではない。それらはそれほど無毒性ではなくそして望まれるほど早くそして完全に硬化はしない。立体リソグラフィーによって形成された固体の後硬化が必要であり、そして強いUV光又は高温に暴露することにより迅速で完全な硬化を得ることは困難である。

これまで立体リソグラフィーにおいて使用されるアクリレートを基本とした配合物を超える有意な利点を有するビニルエーテル化合物を基本としたポリマー先駆物質を採用することが可能である。米国特許出願番号第07/661,766はビニルエーテルオリゴマー及びモノマーの組成物が立体リソグラフィー用に適していることが示された。

立体リソグラフィーで有用な組成物におけるさらなる改善、特に完成された部分の正確性を改善することが探求されてきている。本発明は、以前に開示されたこれらの技術を超える利点を提供する改善されたビニルエーテル類及びエポキシ化合物を発見した。

ビニルエーテル類はコーティングとしての用途のためにエポキシ化合物と化合されてきた。例えば、クリベロ (Crivello) は、カチオン性光開始剤を用いたビニルエポキシ混合物のUV硬化を報告した (Journal of Radiation Curing, 1月号, 1983年, 6~13頁)。ビニルエーテル類のより速い硬化は有利である一方、エポキシ化合物はその固有の特性をフィルムに与える。

発明の概要

広く、本発明は立体リソグラフィー用に適したポリマー先駆物質組成物を含んで成り、そのような組成物はカチオン性光開始剤の有効量と共にビニルエーテル官能化された化合物に加えてエポキシ官能化された化合物を含んで成る。ビニルエーテル類及びエポキシ類の双方は前記光開始剤によって放出された酸によって硬化でき、かつ立体リソグラフィーにおいてUV又は可視レーザーのような適切な光源によりビニルエーテル化合物が重合され

るとき適切な生強度を有する重合構造を提供するために選択された割合で使用される。さらに特別には、ビニルエーテル類はウレタン類、フェノール類、エステル類、エーテル類、シロキサン類、カーボネート類及び脂肪族又は芳香族炭化水素から誘導され得る。エポキシド類は、フェノール類特にビスフェノールA、ノボラック類、線状及び環状脂肪族ポリオール類、ポリエーテルポリオール類並びにシロキサン類から誘導されるものを含む。好ましくはビニルエーテル化合物及びエポキシド類の双方は2以上の官能性を有する。

一つの態様において、ポリマー先駆物質組成物は、次の式によって特徴づけられることができる組成物のようにビニルエーテル化合物及びエポキシド類と配合される：

$$M=F/E$$

(式中、Mは組成物のビニルエーテル当量、Fはビニルエーテル及びエポキシ化合物双方を含んだ組成物の全グラム重量、Eは組成物中のビニルエーテル当量数)である。組成物のビニルエーテル当量 (M) は80~800、好ましくは120~450の間にあるべきである。組成物の粘度は一般に低くあるべきであるが、50~50,000mPa. s、好ましくは50~5000mPa. sの範囲であり得る。

カチオン性光開始剤は好ましくは組成物の0.1~5重量%の量で使用される。典型的な光開始剤は第V、VI及びVII族の元素のオニウム (onium) 塩、特にヨードニウム又はスルフォニウム塩である。

一面において、本発明は上記の組成物の浴をレーザーからの紫外又は可視光のような化学光へ繰り返し暴露することにより三次元の目的物を生成するための方法である。

図面の簡単な説明

図1はビニルエーテル/エポキシ組成物についての硬化深さ対レーザー暴露のプロットである/

図2は図1の組成物における E_{gel} (ゲル (gel) /用量) の対時間のプロットである。

好ましい態様の説明

本発明の組成物はビニルエーテル類及びエポキシド類を含んで成る。一般に、興味あるビニルエーテル官能化された化合物はウレタン類、フェノール類、エステル類、エーテル類、シロキサン類、カーボネート類及び脂肪族又は芳香族炭化水素から誘導されるものを含む。エポキシド類は一般に広い等級の入手できるエポキシ官能化された化合物、例えばフェノール類、特にビスフェノールA、ノボラック類、線状又は環状脂肪族ジオール類、ポリエーテルジオール類及びシロキサン類から誘導されたものを含む。

本発明者は、ビニルエーテル類をエポキシド類と組み合わせることによって立体リソグラフィーにおける用途のための従来の組成物の大きな欠点が克服できるということを発見した。特に、以前立体リソグラフィーによつ

10

20

30

40

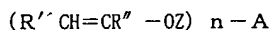
50

てつくられた三次元の部分において存在していた歪みが実質的に減じられることができるということを発見した。この問題は以下にさらに詳細に議論されるが、本目的のために、歪みは立体リソグラフィー装置において、レーザー硬化された又は「生」構造の初期形成の間に特に生じると考えられる。しかし、ビニルエーテル類をエポキシド類と組み合わせることによって、本発明者はビニルエーテルを迅速に硬化する一方エポキシド類を大部分未硬化のまま残すことが可能であることを発見した。このことは、取扱うのに十分な強度を有するがほとんど歪みをもたない「生の部分」を提供する。次に、UV又は可視レーザー暴露の間に生じた光酸類の影響下にエポキシドが硬化するために、生の片は熱的に後硬化されることができる。熱後硬化は多分等方性でありそして起るいかなる追加の収縮も部分における追加の歪みを生じない。

ビニルエーテル類はビニルエーテルオリゴマー類並びに／又は多官能性及び若しくは単官能性のビニルエーテルモノマーを含み得る。

ビニルエーテルオリゴマー類

ビニルエーテルオリゴマー類は一般に次式のように記述される：

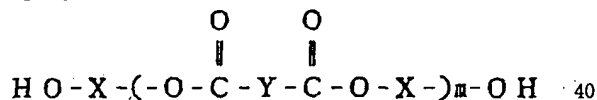


(式中、R'及びR''はH又は1～10個の炭素原子を有するアルキル基、Aは約400～10,000の分子量を有するウレタン類、フェノール類、ポリエステル類、ポリエーテル類、ポリカーボネート類、又はポリシロキサン類から誘導される部分、Zは約28～250の分子量を有する飽和脂肪族又は環状脂肪族炭化水素又はポリアルキレンエーテル、nは2～6、好ましくは2以上の整数である。) そのようなオリゴマーは以下に詳細に記述される。

ビニルエーテルウレタンオリゴマー類

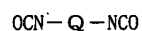
Aがウレタンから誘導されるところのビニルエーテルウレタンオリゴマーは反応：

(i) 次式を有するヒドロキシルで末端が終わっているポリエステル：



(式中、X及びYは約28～500の分子量を有し、そしてアルキレン、アリーレン、アルアルキレン、及びシクロアルキレン基より成る群から選択される二価の基、mは1～100の平均値を有する。) 及び

(ii) 次式を有するジイソシアネート：



(次式、Qはアルキレン、アリーレン、アルアルキレン、及びシクロアルキレン基より成る群から選択される二価の基である。) 又は2以上の官能性を有するポリイ

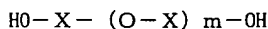
ソシアネート、及び

(iii) 次式を有するヒドロキシモノビニルエーテル：



(式中、R'及びR''はH及び1～10個の炭素原子を有するアルキル基より成る群から選択される一価の基、Zはアルキレン、シクロアルキレン、又はポリアルキレンエーテル基より成る群から選択される約28～250の分子量を有する二価の基)、

10 替わりの態様において、ビニルエーテルウレタンオリゴマーは、(i)のポリエステルが一般式：



(式中、m及びxは(i)のポリエステル用に定義したものと同一である。)を有するヒドロキシルで末端が終わっているポリエーテルによってその中の全体又は一部が置換されているものであり得る。

X部分及びY部分は特に約20個までの炭素原子を含むアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン、又はアルアルキレン基であり得る。使用し得るアルキレン部分の例は、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、トリデシレン、テトラデシレン、ペンタデシレン、ヘキサデシレン、ヘプタデシレン、オクターデシレン、ノナデシレン、及びエイコシレンを含む。アリーレン基の例は、フェニレン、ナフチレン、アントリレン、フェナントリレン等を含む。シクロアルキレン基は、シクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロヘプチレン、シクロオクチレン、及び核上に1以上のアルキル基を含むシクロアルキレン基を含む。同様に、Yとして使用し得るアリーレン基も芳香族環上に1以上のアルキル基を含むことができ、特にそのようなアルキル基が約6個までの炭素原子を含む場合を含み得る。アルアルキレン基の例は、ベンジレン、1-フェネチレン、2-フェネチレン、3-フェニルプロピレン、2-フェニルプロピレン、1-フェニルプロピレン等を含む。特に有用なY基は $-(CH_2)_n$ -基(式中、nは2、3又は4である。)、1,2,1,3若しくは1,4フェニレン基及び1,4シクロヘキシレン基である。特に有用なX基は $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2-(CH_2)_4CH_2-$ 、 $-(CH_2)_6-$ (式中、nは4又は6である。)、 $-C(H_2)-(CH_2)_2-C-CH_2-$ 、1,4フェニレン、及び1,4-ビス(メチル)フェニレンである。

mは1～約100、好ましくは1～10の整数である。

特に好ましいヒドロキシルで末端が終わっているポリエステル類は、ポリ(プロピレンアジペート)、ポリ(ネオペンチルアジペート)、ポリ(1,4-ブタンアジペート)、ポリ(1,6-ヘキサンアジペート)、ポリ(ネオペンチルイソフタレート)、及びポリ(1,6-ヘキサンイソフタレート)を含む。混合ポリオール類又は酸類から誘導されるポリエステル類も有用であり得る。

特に重要なものは、トリメチロールパン又はグリセリンのようなトリオールがポリエステル中に組込まれてその中に2より大きい官能性のポリエステルを生成すところのポリエステル類である。ポリエステルの好ましい分子量は約500~5000である。

ポリエステルが使用される場合、替わりの態様においては、Xは好ましくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n-$ 、及び $-\text{C}(\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-$ である。分子量は好ましくは約250~5000である。使用され得る混合ポリエステル類は、例えばエトキシ化又はプロポキシ化トリメチロールプロパン

のようなポリオールから誘導されるものである。広い種類のジイソシアネート類が使用されることができ、そして、トルエンジイソシアネート(TDI)、p-及びm-フェニレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、4,4'-ジ-シクロヘキシルメタンジイソシアネート(Desmodur W)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI) 3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5'-ジイソシアネート、ビス(2-メチル-3-イソシアネートフェニル)メタン、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート(TMIXDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)のような物質によって例示され得る。

米国特許番号第4,433,067号に記述及び議論されているような2以上の官能性を有するポリイソシアネート類、特にメチレンジフェニルジイソシアネート(特に4,4'-イソマー)を基本としたポリイソシアネート類、及び上記特許に記述されるウレトニミン(uretonimine)変性MDIも利用され得る。用語ポリイソシアネートはまた、ポリイソシアネートが典型的に約0.05~約0.3当量のポリオールと反応する場合には、活性水素を含む物質を有するポリイソシアネートの類似ポリマーを含む。非常に多数のポリイソシアネートが適しているが、実際にMDI及びTDIを基本としたポリイソシアネート類が経済性及び一般の入手可能性のために好ましいであろう。

最も望ましいイソシアネートの中では、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、m-テトラメチルキシレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(Desmodur W)、及び1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。

オリゴマー性エステル類の製造において使用されるビニルエーテルで末端が終わっているアルコール類は、アルキレン及びジオールの付加物に相当する構造を有する。一つの方法において、ジオールはアセチレンと反応され得る。しかし、これらのビニルエーテルで末端が終

わっているアルコール類はまた、他の方法でつくることができ、そしてそれらを生成する方法は本発明の部分ではない。生じたビドロキシモノビニルエーテルは精製されるか又は多くの場合にはジビニルエーテル及び残渣のジオールを含んだ反応混合物が直接使用される。アルキンは一般式 $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}''$ を有し、そしてジオールは一般式 $\text{HO}-\text{Z}-\text{OH}$ を有する。我々の発明のビニルエーテルで末端が終わっているアルコール類の一般式は



である。

R' 及び R'' 基は水素及び1~10個の炭素原子を含む低級アルキル部分より成る群から独立に選択されるが、1~約4個の炭素原子を有するものが好ましい。 R' 及び R'' の双方ともアルキル部分ではないことが好ましい。双方とも低級アルキル基である場合には、我々の発明のオリゴマー類の重合速度において望ましくない減少が生ずる。 R' がアルキル部分である場合には R'' は水素であることが好ましく、そして逆に R' が水素である場合には R'' は1~4個の炭素原子のアルキルであるべきである。さらにもっと好ましい態様は R' 及び R'' が双方とも水素である。

Zは28~約250の分子量を有する二価の基でありそしてアルキレン、シクロアルキレン、又はポリアルキレンエーテル基より成る群から選択される。一つの好ましい態様において、Zはエチレン、ブチレン、又はジメチレンシクロヘキサン基である。

ジオールの間で一つの重要な等級はグリコール類、 $\text{HO}(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{OH}$ (nは2~約10の整数である。)より成る。線状アルキレングリコール類、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (ポリメチレンジオール類)(nは2~約10の整数である。)が特に有用であり、nが2~約6の場合が特に有用である。この基の構成員の例示はエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、及び1,10-デカンジオール(デカメチレングリコール)のようなジオールである。

非線状又は分枝アルキレンジオールも使用でき、そのようなグリコールは3から約10個までの炭素原子を含む。例は、1,2-プロピレングリコール、2,3-ブタンジオール、2,3-ジメチル-2,3-ブタンジオール、2,3-ジメチル-1,4-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール(ネオペンチルグリコール)を含む。

ジオールの他の有用な等級はポリアルキレングリコール類、特にポリ(エチレン)グリコール類($\text{HO}[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-]_m\text{OH}$)、及びポリ(プロピレン)グリコール($\text{HO}[-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-]_m\text{OH}$)(mは1~約50までの整数であるが、さらに通常は1~約10までの整数であり、最も好ましくは1~約5までの整数である。)である。これらのグリコー

ルの例は、プロピレングリコールの類似物と共にジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール等を含む。

特に重要なのは、Zが、その親がシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、又はシクロオクタンのようなシクロアルカンである二価の基である場合では、好ましくはビスヒドロキシアルキル誘導体である。好ましいジオール類は1,3-ビス(ヒドロキシアルキル)シクロペンタン類及び1,4-ビス(ヒドロキシアルキル)シクロヘキサン類、-シクロヘプタン類、及び-シクロオクタン類、特にシクロヘキサン類である。上に記したものと異なった位置においてで置換されているジオールが本発明の実施上使用し得るが、必ずしも等しい結果とは限らない。ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン類は相当するフタル酸の還元により容易に入手できるので好ましく、そしてこれらの間でも1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンが好ましい。

アセチレンと上述のジオールとの反応によって生成されるヒドロキシモノビニルエーテル類のうち、特に好ましいものは4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、及びジエチレングリコールモノビニルエーテルを含む。純粋なヒドロキシモノビニルエーテルに加えて、相当するジビニルエーテル($R'CH=CR''-O-Z-O-R''C=CHR'$ 及び/又は親ジオール $HO-Z-OH$ を含む混合物も使用し得る。

ビニルエーテルで末端が終わっているウレタンオリゴマー類の重要な特性は、全ての場合にポリエステル、ポリエーテル又はヒドロキシモノビニルエーテルから誘導される少量のヒドロキシル基が最終製品中にほとんどないことである。すなわち、初期ヒドロキシル基の約10%未満が未反応で残っていることである。オリゴマー性のビニルエーテルで末端が終わっている生成物が検出できる遊離のヒドロキシル基を含まないこと、すなわち反応体混合物の初期ヒドロキシル基の約1%未満しか未反応

で残っていないことが最も好ましい。生成物中に残っている遊離のイソシアネート基が本質的にないこと、すなわち反応体混合物の初期イソシアネート基の約1%未満であることもまた重要である。一般に、ポリエステル

(a)、ジイソシアネート(b)及びモノビニルエーテル(c)の比は、ヒドロキシル基及びイソシアネート基の等しい当量数を与えるように選択される。

ビニルエーテルウレタンオリゴマー類は、ヒドロキシルで末端が終わっているポリエステル(a)とイソシアネート化合物(b)とを反応させるか若しくはイソシアネート(b)とヒドロキシビニルエーテル(c)とを反応させて、その後付加物を残りの成分と反応させることにより、又は3成分を共反応させることにより形成することができる。(a)、(b)及び(c)の比は、

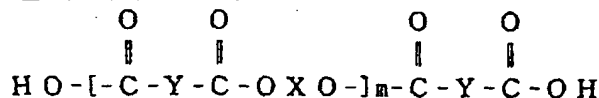
(a)及び(c)からのヒドロキシル基数の(b)からのイソシアネート基数に対する比が約1:1となるように選択される。(a)からのヒドロキシル基数の(c)からのヒドロキシル基数に対する比は約0.5~5の範囲にあるべきである。反応は、0℃~150℃の範囲の温度で実行され得る。ジエチルエーテル、塩化メチレン、又はトルエンのような溶媒が採用でき、そして後にオリゴマーから除去されるか又は成分は溶媒の非存在下で反応され得る。1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル又はトリエチレングリコールジビニルエーテルのようなジビニルエーテルモノマー類も溶媒として使用され得る。そのような化合物はヒドロキシモノビニルエーテル類の製造において副生成物として得ることができ、それらは遊離のヒドロキシル基を有しないので、それらはイソシアネート類と反応しないが、オリゴマーと共に残存しそして立体ソグラフィ用に使される配合物中に含まれる。

反応は触媒なしで実行し得るが、ジブチルジラウリル酸スズのようなスズを含む触媒が使用し得る。

ビニルエーテルポリエステルオリゴマー類

Aがポリエステルから誘導される場合、それらは、

(a) 次式を有するジカルボン酸



(式中、X、Y、及びmはビニルエーテルウレタンオリゴマー類に関して上に定義されている。)と、

(b) 次式を有するヒドロキシモノビニルエーテル
 $R'CH=CR''OZOH$

(式中、R'、R''及びZはビニルエーテルウレタンオリゴマーに関して上に定義されている。)との反応により得られる生成物であると考えられる。

ビニルエーテルポリシロキサン

Aがポリシロキサンから誘導される場合、それらは典

型的に、その中でSiH基を有するポリシロキサンとヒドロシロキサンと第二C=C基を含むビニルエーテルとが反応されるところのものを含む。ビニルエーテルポリシロキサン類は次のように定義され得る：

$(R'CH=CR''-O-Z)_n-A'$

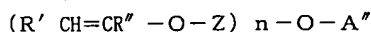
(式中、R'、R''、及びZは上に定義した通りであり、nは2~8の整数であり、A'はn個のSi-H基を有しており分子量は140~5,000のポリシロキサンである。)

11

ポリシロキサン類は線状、環状又は双方のタイプの組合せであることができ、脂肪族又は芳香族部分で置換されていることができる。Si原子上の好ましい置換基はメチル又はフェニル基である。

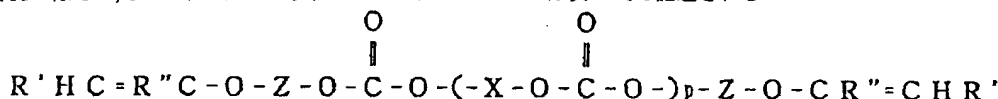
ビニルエーテルフェノール類

Aがフェノールから製造される場合、それらは次のように定義される：



(式中、A''は約152～5,000の分子量を有する多価芳香族基、R'、R''及びZは上に定義した通りであり、nは2～6である。)

一つの好ましい態様において、Zはエチレンであり、そしてA''は4',4'-イソプロピリデンジフェノール

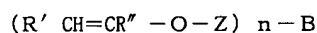


(式中、pは4～10であり、Zは上に定義した通りの二価の基であり、Xはジエステル、ジオール又はポリオール部分である。)

ビニルエーテルモノマー類

ビニルエーテルモノマー類の構造は上述のオリゴマー類のそれと類似していることができるが、モノマー類はより小さい分子量を有する。それらの粘度が低いとき、それらは立体リソグラフィー配合物中の反応性希釈剤として有用である。

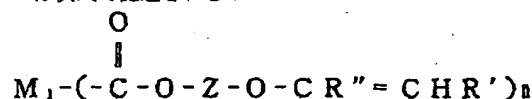
ビニルエーテルモノマー類は次の式によって一般的に記述される：



(式中、R'及びR''は上に定義した通りであり、Zは上に定義した通りであり、nは1～4の整数であり、Bは芳香族又は脂肪族の炭化水素類、エステル類、エーテル類、シロキサン類、ウレタン類、及びカーボネート類から誘導され、約60～400の分子量を有する。)

単官能性のモノマー類はn=1をもつものであるが、多官能性のモノマー類はn=2～4をもつものである。エステル類からのビニルエーテルモノマー類

ビニルエーテルで末端が終わっているエステルモノマーは次式で記述される：



(式中、nは1～4であり、M₁は15～180の分子量を有するモノ、ジ、トリ、又はテトラ官能性の基であり、アルキレン、アリーレン、アルアルキレン及びシクロアルキレン基より成る群から選択され、Zは28～290の分子量を有する二価の基でアルキレン、シクロアルキレン、又はポリアルキレンエーテル基より成る基の群から選択され、R'及びR''はH及び1～10個の炭素原子を

12

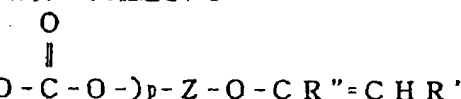
(すなわちビスフェノールA)である。

ビニルエーテルポリエーテル類

Aがポリエーテルから誘導される場合、それらは、ポリ(エチレンオキシ)、ポリ(プロピレンオキシ)若しくはポリ(ブチレンオキシ)グリコール類、すなわちそれぞれOH-[-CH₂CH₂O]_m-H、OH-[-CH(CH₃)CH₂O]_m-H又はOH-[-(CH₂)_mO]_m-H(式中、mは2～50の平均値を有する。)をアセチレン又は例えば2-クロロエチルビニルエーテルのようなビニロキシアルキルハライドと反応させて得ることができる。

ビニルエーテルカーボネート

ビニルエーテルで末端が終わっているカーボネート類は次の式で記述される：



有するアルキル基より成る群から選択される単官能性の基である。)

20 一つの好ましい態様において、M₁はベンゼンのモノ、ジ、トリ、又はテトラ官能性の基であり。他の態様において、M₁は2～4個の炭素原子をもつアルキレンであり、Zは1,4-ジメチルシクロヘキサンから誘導されるα,α'-ジラジカルである。)

エーテル類からのビニルエーテルモノマー類

ビニルエーテルで末端が終わっているエーテルモノマー類は上述のポリエーテルオリゴマー類に関するが、分子量は非常に小さく、すなわち「m」はたった1～5にすぎない。

30 脂肪族炭化水素類からのビニルエーテルモノマー類

ビニルエーテルで末端が終わっている脂肪族モノマー類は次式で記述される：



(式中、nは1～4であり、M₂は約56～500の分子量を有するモノ、ジ、トリ、又はテトラ官能性の脂肪族又は環状脂肪族の基で、Zは上に定義した通りの二価の基であり、R'及びR''は上に定義した通りの単官能性の基である。)

芳香族炭化水素からのビニルエーテルモノマー類

40 ビニルエーテルで末端が終わっている芳香族モノマー類は次式で記述される：



(式中、nは1～4であり、M₃は約77～500の分子量を有するモノ、ジ、トリ、又はテトラ官能性の芳香族の基で、Zは上に定義した通りの二価の基であり、R'及びR''は上に定義した通りの単官能性の基である。)

ビニルエーテルシロキサン類

50 ビニルエーテルで末端が終わっているシロキサンモノマー類は上記のポリシロキサンオリゴマー類に関するが、分子量はより低く、すなわちA'は約140～500の分

子量を有する。

ビニルエーテルカーボネート類

ビニルエーテルで末端が終わっているカーボネートモノマー類は上記のオリゴマー類に関するが、分子量はより低く、すなわち、 p は0~3にすぎない。

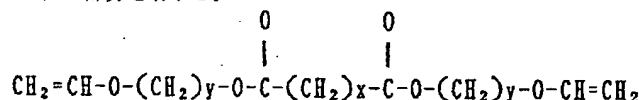
有用であると発見されたビニルエーテルもまたそれらの物理的特性によって特徴づけられ、そして一般に次のような可能な限り多くの特性を有する：

・硬質の「生」部分がつくられるようにUVレーザーの暴露下に急速硬化を有する。

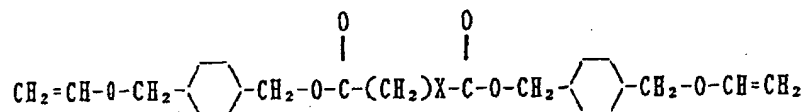
・形成される製品の表面上のプレポリマーのフローを容易にするために低い粘度を有する。

・レーザービームにより最初に形成されるとき、すなわち生形態において比較的高いモジュラスを有する。

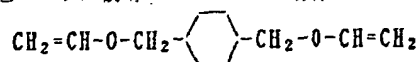
・少なくとも2の官能性、すなわちそれぞれの分子内に少なくとも2つのビニルエーテル部分を有する。



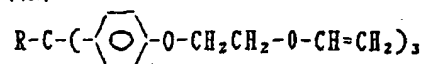
(式中、 x は2、3又は4であり、 y は2又は4である。)



(式中、 x は2、3又は4である。)
を含むエステル誘導ビニルエーテル類、並びに



若しくは、

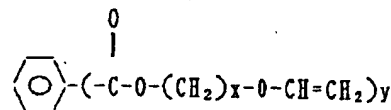


(R は H 又は CH_3 である。)を含むフェノール誘導ビニルエーテル類を含む。

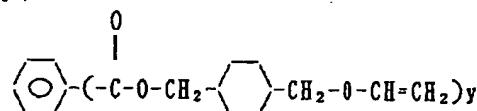
ビニルエーテルオリゴマー類は、ポリ(プロピレンアジペート)のようなヒドロキシルで末端が終わっているポリエステル及びシクロヘキサジメタノールビニルエ

・レーザービームからの光の最小吸収を有する。

特に有用であると発見された好ましいビニルエーテル類はビスフェノールA誘導体並びに



(式中、 x は2又は4であり、 y は2又は3である。)

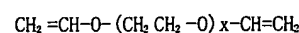


(式中 y は2である。)

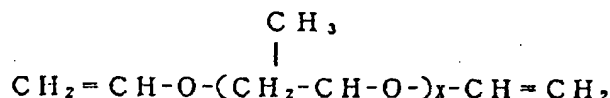
を含む他の芳香族ビニルエーテル類、並びに

及び

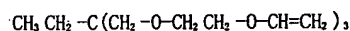
を含む環状脂肪族ジオール誘導ビニルエーテル類、並びに



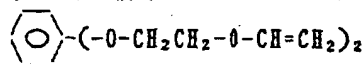
(式中、 x は2、3又は4である。)、若しくは



(式中、 x は2、3又は4である。)



を含むポリエーテル誘導ジビニルエーテル類、並びに



ーテルのようなモノビニルエーテルと反応されるMDI (4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート) のようなイソシアネートから誘導されるビニルエーテルオリゴマー類が含まれることができる。ポリエーテルオリゴマー類は、アセチレンと反応してビニルエーテルを形成するポリテトラヒドロフランを含むことができる。ポリエステルオリゴマー類は、ポリテトラヒドロフランとジメチルアジペートの反応生成物であって、ビス(4-ビニルオキシブチル)イソフタレートとの反応により端がキャップされた(end-capped)前記反応生成物を含む。

エポキシド類

本発明において有用なエポキシド類は次の特性のうち可能な限り多くのものを含むべきである。

・少なくとも2つの官能性、すなわち各分子について少なくとも2つのオキシラン部分を有する。

- ・配合物において使用されるビニルエーテルに比較して遅い硬化速度を有する。
- ・配合物に低い粘性を付する。
- ・レーザーにより重合されたビニルエーテルを可塑化しない。
- ・選択されたビニルエーテル類と混和する。
- ・レーザービームからの光の最小の吸収を有する。

好ましいエポキシドは、フェノール、特にビスフェノールA、ノボラック類、線状及び環状脂肪族ポリオール類、ポリエーテル類及びシロキサン類から誘導されるものを含む。一般に、入手可能なエポキシド類の多くは本発明における用途を発見し得る。特に興味深いのはフェノールのグリシジルエーテルである。環状脂肪族エポキシド類は使用できるが、等しい結果であるとは限らない。グリシジルエーテル類の例はビスフェノールAグリシジルエーテル類（例えば、DER331、332 ダウケミカル社）及びEpon828シェル化学社）である。他の例は、エポキシノボラック類（例えばQuatrex240、DEN431、ダウケミカル社）及びエポキシクレゾール類（例えばQuatrex3310、ダウケミカル社）である。環状脂肪族エポキシド類の例は、（例えばERL-4221、ERL-4299、ERL-4232、ユニオンカーバイド社）である。

ポリマー先駆物質組成物の配合

立体リソグラフィーにおける用途のためのビニルエーテル類及びエポキシド類の選択の重要な一面は配合物の粘度である。一般に、最終配合物は50~50,000mPas、好ましくは50~5000mPasの範囲の粘度を有する。立体リソグラフィー装置によって形成される固体片の上で液体プレポリマー類の動きを容易にするために、配合物の粘度は比較的低くあるべきである。ビニルエーテル類は低い粘度をもつエポキシド類と共に高い粘度を有することができ、逆もまた同じである。替わりに双方共低粘度を有することができる。高い粘度は便利であるが好ましくない。

ビニルエーテル類とエポキシド類の比率はそれらお互いの反応に依存しない。それは、それらが第一にホモポリマーを形成し、そして最終製品が相互貫通しているポリマー網状構造であり得るからである。しかし、比率は生構造が受容できる強度を有しそして熱後硬化が実行されることができるまで実質的に未反応のエポキシド類を保持できるように選択されなければならない。ビニルエーテル類及びエポキシド類の比率は式

$$M=F/E$$

（式中、Mは組成物のビニルエーテル当量であり、Fはビニルエーテル及びエポキシ化合物の双方を含む組成物の全グラム重量であり、Eは組成物中のビニルエーテルの当量数である。）によって定義される境界内にあるべきであると発見された。ビニルエーテル当量（M）は80~800の間、好ましくは120~450の間であるべきである。定義した式は、エポキシ基の相対的な当量数を考慮

しておらず、ビニルエーテル基の当量のみである。もし、ビニルエーテル当量（M）が高すぎれば、生強度は低くなりすぎるかもしれない。実際、選択されたM値は、配合物からつくられるべき部分にとって耐えられる歪み又は線状収縮に依存する。

考慮されるべき他の因子はビニルエーテルの相対反応速度である。一般に、ビニルエーテルオリゴマー類、特にウレタンオリゴマー類は反応性は乏しい。それらはビニルエーテルの当量数についてより大きな重量を有するので、M値が高くなればなるほどM値を減じるためにより低分子量の多官能性のビニルエーテルを含むことを望ましくなる。

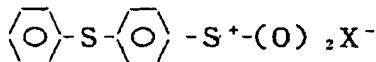
E_{eff} の値も、立体リソグラフィーの適用のための配合の際に考慮されなければならない。（下記の実施例5及び6を参照されたい。）配合物が早期重合するか又は部分の正確性が減少する可能性があるため、あまり低い値は望ましくない。 E_{eff} の高い値はより遅い速度及び部分の減少された生産を意味する。しかし、配合の際 E_{eff} の望まれる値が得られるように補償が可能である。ビニルエーテルオリゴマー類及びモノマー類の間で E_{eff} の値は分子成分及び置換基の構造によって影響される。例えば、低分子量のビニルエーテル類の添加は一般に E_{eff} の値を減じ、一方ビニルエーテルオリゴマー類の量の増加は一般に値を増加する。

周囲湿度は重合の速度に影響する。結果として、再配合によって E_{eff} の値を調整すること、典型的には増加された湿度の影響を補償するために E_{eff} をより低くする補償が必要かもしれない。

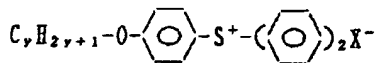
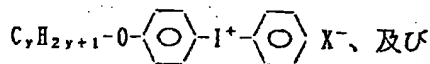
考慮されるべきまた他の要因は重合の間の放出される熱の影響である。重合反応があまり速いとき、ポリマーへの損傷が生じる。そのような結果を避けるためにより反応性の乏しいビニルエーテル類が選ばれるか又はM値が増加され得るだろう。

有効量のカチオン性光開始剤が、ビニルエーテルを反応させて望まれるポリマーを製造するために使用される。カチオン性光開始剤の知られている等級は、カチオン性重合を触媒できる酸種を製造することによって輻射に応答する種々の化合物を含む。クリベロ（Crivello）、*Advances in Polymer Science*、62巻、1~48頁（1984年）を参照されたい。V、VI、VII族元素のオニウム塩は最も有効で多能なカチオン性光開始剤であると述べられている。それらは、カチオン性重合を促進する強いルイス酸を作り出す。本発明のビニルエーテル組成物の硬化はそのような光開始剤の特別の等級に限定されないが、ハロゲン類及び硫黄に基づくオニウム塩を含むあるタイプが好ましい。さらに特定的には、クリベロの米国特許番号第4,058,400号に記述されるオニウム塩光開始剤そして特に BF_3^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、及び $SO_3CF_3^-$ のヨードニウム及びスルフォニウム塩である。好ましい光開始剤はトリアリールスルホニウム塩、及びジアリールヨ

ードニウム塩である。好ましいアニオンはヘキサフルオロホスフェート及びヘキサフルオロアンチモネートである。それらは、ビニルエーテル類及びエポキシド類のブレンドされた配合物中に通常0.1~5重量%の量必要とされる。好ましい開始剤は：



(式中、Xは SbF_6^- 又は PF_6^- である。)である。商業的に入手し得る開始剤は、ユニオンカーバイドにより供給されているUVI-6974 (SbF_6^- 塩) 及びUVI-6990 (PF_6^- 塩) を含む。他のカチオン性光開始剤は次の式によって定義される：



(式中、yは1~18である。)

上記した基本成分に加えて、配合物は、ダイ、安定剤、充填剤、顔料、ヒンダードフェノール類のような抗酸化剤、例えばFC-430~3-Mのようなフッ素化界面活性剤、ベンゾフェノン、チオキサントン、ペリレンのような光増感剤、並びに本技術分野の当業者に公知の他の成分も含むことができる。

立体リソグラフィー

本発明のビニルエーテルエポキシ配合物は、電子ビーム、紫外光、高温等のような公知のエネルギー源に暴露することにより重合し得る。立体リソグラフィーの用途において、ポリマー配合物は液体浴を形成し、その液体浴の中で先駆物質が連続的な層中において典型的には、化学光、特にヘリウム/カドニウムレーザー若しくはアルゴンイオンレーザーからの紫外光又はアルゴンイオンレーザーからの可視光のようなUV又は可視レーザービームへの繰り返される暴露によって重合される。三次元の形が形成された後に、それは浴から取り出され、必要によりイソプロパノール又は他の適切な溶媒によって洗浄され、そして熱的手段によってさらに硬化され、その熱的手段はもし望まれるなら紫外又は可視光によって補われる。

本発明のビニルエーテルエポキシ配合物は本技術分野のアクリレートを基本とした配合物を超越するいくつかの利点を有する。特に、ビニルエーテル類及びエポキシド類は加熱によって後硬化でき、そして一般に後硬化のためにUV光の使用を必要としないが、配合物の一部が故意に生構造中に残されるのが利益となり得る。しか

し、熱開始剤の使用なしに熱の後硬化することができず、熱開始剤はアクリレート配合物のポット寿命 (pot life) を望ましくなく減少する。

エポキシド類のビニルエーテル類への添加は、必ずしも明白でない有意の改善をもたらす。立体リソグラフィーにより製造された目的物の歪みは現在使用される重合性配合物にとって大きな問題である。(ハルによる論文、立体リソグラフィーにおける近代の進歩 [Recent Advances in Stereolithography]、1990年を参照されたい。) すなわち、生成された目的物は、たとえその形がUVレーザービームによって正確に描き出されたとしても要求される形に正確には適合していないのである。そのような歪みは、全く厳しいものであり、確かに工業における立体リソグラフィーの有用性を限定する。その困難性はいくつかの要因から生じると信じられている。不正確さの1つの原因は、光ポリマーの一つの層がレーザー硬化されそして以前に硬化された層の頂上部の上に収縮する際に作りだされる応力によって生じる。結果は層を包む傾向である。この現象は「カール歪み」と呼ばれてきた。不正確さの他の原因は後硬化の間に生じる。

「生」(すなわち部分的に硬化された) 形状は、部分を曲げ又は歪み始めさせる原因となるUV又は可視光の均一量を受け得ない。この現象は「後硬化歪み」と呼ばれてきた。

ビニルエーテル配合物と共にエポキシドを含むことによって、立体リソグラフィーによってつくられる部分の歪みが大きく減じられることが発見されてきた。このことは重合の速度における差異から生じると信じられている。ビニルエーテル類は迅速に硬化し、したがって「生形状」を生成することができ、その中においてもしあるとすればエポキシ類のほとんどは重合していない。そのときわずかな歪みが起こる。エポキシドは主として熱の後硬化段階において硬化するので、それらの重合する際の形状への影響は最小である。この後硬化も光開始剤上のレーザーの作用によって作りだされる光酸を必要とするが、それらは長寿命でありそして後硬化の間ポリマー中に残存する。典型的には、後硬化は約50℃~200℃の温度に0.2~10時間暴露することによって熱的に行われ得る。替わりに、後硬化はUV又は可視光を使用することによって補われるか又は等しく完全に行われるが、この手順は複雑な固体形状の均一な暴露を得ることが困難なため追加の歪みを生じ得る。

実施例 1

それぞれのビニルエーテル当量について配合物のM値が500グラムのビニルエーテル/エポキシ配合物であって、1,4シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル (19.6%)、DER331 (80.4%)、及びUVI-6974 (2.5pph) より成る前記配合物を、アルゴンイオンレーザー (ca. 1.3ミリワット) のUV出力 (351、360nm) 下、モーター駆動プラットホーム上の皿の中に置いた。皿を61mm/

分 (2.4インチ/分) の速度でビームを通して移動させた。固体ポリマーの「脈理」が皿の中のレーザーの路に沿ってつくられた。脈理は平均厚さが0.94mm (0.037インチ) で、0.23mm (0.009インチ) の幅を有した。脈理は非常に柔らかく、弾力性があった。熱的後硬化 (20分@100℃) の後、脈理は強くそして更に固くなり、これらの状態下に重合できる基の追加の転化が起こったことを示した。

実施例 2

19.6重量%の1,4シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル及び80.4%のDER331の混合物を製造し、そして、0.4pphのUVI-6974を添加した。混合物を塩化ナトリウム赤外窓の上に被覆し、次に中程度の圧力の水銀アークランプを使用してUV光 (500mj/cm²) に暴露することにより硬化した。次にUV硬化した被覆物を更に100℃で60分間硬化した。赤外スペクトルをUV及び熱的硬化前後に測定した。1636cm⁻¹のバンドの消失は87%のビニルエーテルが反応したことを示し、一方916cm⁻¹のバンドの

表 A

試料	ビニルエーテルモノマー	ビニルエーテル重量%	エポキシ重量%	収縮(%)		モジュラス, MPa(Ksi)		引張強さ, MPa(Ksi)		伸び%	
				UV	後硬化	UV	後硬化	UV	後硬化	UV	後硬化
A	1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル (CHVE)	19.6	80.4	4.1	4.8	1172 (170)	2158 (313)	25.5 (3.7)	77.9 (11.3)	14.8	7.9
B	ビス(4-ビニロキシブチル)イソフタレート(1)	34.8	65.2	4.4	5.3	814 (118)	1923 (279)	20 (2.9)	55.2 (8.0)	58	7.2
C	ビス(4-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル)グルタレート(2)	43.6	56.4	3.2	4.6	621 (90)	1723 (250)	17.2 (2.5)	50.3 (7.3)	49	7.0
D	ビス(4-ビニルオキシブチル)サクシネート	31.0	69.0	3.7	5.4	1034 (150)	1675 (243)	24.9 (3.6)	44.1 (6.4)	6.8	4.5
E	ビスフェノール-Aジエトキシビニルエーテル	36.8	63.2	3.5	4.1	752 (109)	2206 (320)	28.3 (4.1)	69.6 (10.1)	24.7	6.8

(1) Vectomer(商標)4010, アライディングナル社

(2) Vectomer(商標)4020, アライディングナル社

増加したモジュラス及び引張強さは、熱的後硬化反応がこれらの配合物の全てにおいて起こることを示している。

実施例 4

46重量部のビスフェノールA-ジエトキシビニルエーテル (BPEVE) 及び54重量部のビスフェノールAのジグリシジルエーテル (DER331、ダウケミカル社) を光開始剤としての0.44pphのトリアリールスルフォニウム塩 (UVI-6974、ユニオンカーバイド社) と混合した。このポリマー先駆物質組成物 (M=400) は30℃で1,742cpsの粘度を有する澄明液体である。

実施例 5

30℃において実施例 4 の組成物を3DシステムモデルSL A-190立体リソグラフィ装置内の浅い皿に置いた。レーザー (He-Cd、325nm出力) を種々の速度で樹脂を横切って走査し、暴露時間に依存した深さで変化する一連の

消失は29%のみのエポキシがUV光への暴露後に反応したことを示した。しかし、熱的後硬化後に少なくとも95%のエポキシ基が反応し、したがってUV暴露の間に主に重合されるビニルエーテルよりも後にエポキシが硬化することを例証した。

実施例 3

ビニルエーテルモノマー類の群を、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルである商業的なエポキシ (DER331、ダウケミカル社) と混合した。配合物のそれぞれは、ビニルエーテルのそれぞれの当量についての配合物の500グラムのM値を有していた。トリアリールスルフォニウム塩開始剤 (ユニオンカーバイドUVI-6974) を0.5pphの濃度で添加した。混合物をガラス板上に被覆し、そして中程度の圧力の水銀アークランプを使用して500mj/cm²でUV照射により硬化した。その後硬化したフィルムをガラス板から取り外してその収縮及び引張強さを測定した。フィルムを次に100℃で60分間熱的に後硬化して再び測定した。結果を次の表に示す。

長方形の層をつくった。得られた一連の硬化された長方形 (交差した結び目 (cross-ties) である長方形の層がある道路の轍に似ている) を暴露の18.5分後に浴から取り出し、層の厚さをマイクロメーターで測定した。暴露に対する層の厚さのプロットを図1に示す。硬化の深さと暴露との間の直線関係が生じることが分かる。E_{crit}は重合を誘導する最小の暴露である。

実施例 6

試験部分を18.5分の替わりにレーザー照射後に種々の時間において取り出したことを除いて実施例 5 と同様に繰り返した。必要とされた最小の暴露、E_{crit}は図2に示すように時間が増加するのと共に減少することが発見された。E_{crit}の最小の値は30分間で達成されること及び暴露を減じることはより長い時間の後でさえ本質的に何の影響も有さないことが分かる。

実施例 7

21

実施例 6 の試験を、部分の幅（深さよりむしろ）を測定したことを除き繰り返した。次の表に結果を示す。

輻射後の皿中の時間 (分)	表 B 幅対レーザー容量(J/cm ²)				
	5.6	2.8	1.4	0.7	0.35
<0.1	1.63	1.58	1.54	1.50	1.44
0.5	1.60	1.58	1.55	1.50	1.50
4.25	1.63	1.60	1.50	1.50	1.45
9.0	1.63	1.58	1.56	1.55	1.46
18.5	1.63	1.58	1.50	1.48	1.40
33.5	1.63	1.58	1.55	1.50	1.45
41.0	1.63	1.58	1.52	1.51	1.45
64.6	1.63	1.58	1.55	1.54	1.45

レーザーがポリマー先駆物質液体と接触しているところを除き本質的に重合がないこと、即ちレーザーにより開始される重合によって層の幅が増加しないということが分かる。

実施例 8

実施例 4 の組成物と同じ装置の中で使用して引張り試験検体をつくった。試験部分は輻射後 1 分未満で取り出した。引張り測定は 30 分以内に行った。試験部分を、さらにオープン内で 80℃ で 60 分間硬化した等価の部分と比較した。引張り試験の結果を次の表に示す。

硬化	表 C 引張り強度 モジュラス 伸び MPa MPa %		
	MPa	MPa	%
レーザーのみ	4.6	76	53
レーザー+熱	49	1500	7.8

これらの結果は、本発明のビニルエーテル/エポキシ組成物の熱後硬化により得られた、強度における有意の増加を示している。

実施例 9

実施例 4 の組成物と同じ立体リソグラフィ装置中で使用し、3D システムによって開発された「波」レーザー描写手順を使用して三次元試験部分をつくった。つくった部分は、それぞれの端から 14mm につき 6mm そして片の中央において 14mm につき 8mm の深さで長さ 42mm 及び幅 3mm である。それを 80℃ で 60 分間後硬化した。カール歪み因子 CF₆ は式を適用して 4.9% であると決定した（前に参照した C. W. ハルによる論文を参照されたい。）：

$$CF_6 = \frac{H_0 - H_6}{6} (100)$$

（式中、H₀ は CAD モデルにより定義された高さ、H₆ は 8mm の深さ基準から 6mm の測定された試験部分の高さである。）

実施例 10

実施例 6 の試験を商業的なアクリレート/メタクリレート樹脂（チバガイギー XB-5139）を使用して繰り返した。

22

た。試験部分は 3D システムモデル PCA-1 後硬化装置（チバガイギーの樹脂は熱的に後硬化されていない。）中で紫外光により後硬化した。17.7% の硬化歪み因子が測定され、本発明のビニルエーテル/エポキシ組成物の利点が示された。

実施例 11

実施例 4 の組成物を使用し、タービン羽根のモデル及びその外被をつくった。部分を 80℃ で 60 分間熱的に硬化した。それは CAD モデルの正確な描写であった。

10 実施例 12

立体リソグラフィ樹脂の一つの標準的な安定性は 30℃ において 6 ヶ月又は 80℃ で 60 分間粘度において 100% 未満の変化であるべきである。

0.44pph のトリアリールスルフォニウム塩光開始剤（U VI-6974、ユニオンカーバイド社）に加えて、46% のビスフェノール A-ジエトキシビニルエーテル（BPEV E）及び 54% のジグリシジルエーテルビスフェノール A（DER-331、ダウケミカル社）を含んで成るビニルエーテル/エポキシ配合物を製造した。B 型粘度計、小試料アダプター及びスピンドル 28 を用いて 100rpm において 30℃ で混合物の粘度を測定した。この混合物は 30℃ において 1,724mpa.s (cps) の粘度をもつ澄明な液体であった。次に混合物を幾つかの立体リソグラフィ部分の二次加工のために使用した。次に混合物を 85℃ のオープン内に 3 日間置いた。加熱後の澄明な液体は 30℃ において 1,771mpa.s (cps) の粘度を有していた。85℃ で 3 日後、混合物はわずか 2.7% の粘度における増加を示し、これは立体リソグラフィ樹脂のための安定性の要求を超えていた。

30 実施例 13（比較例）

実施例 12 中に記述したビニルエーテル/エポキシ混合物の、商業的なアクリレート/メタクリレート立体リソグラフィ樹脂（チバガイギー XB-5139）に対する熱安定性の比較を行った。新しい XB-5139 樹脂は 844mpa.s (cps)（30℃ で測定）の粘度を有し、それは 85℃ で 60 時間加熱後に 1,047cps（30℃ において）に増加した。したがって、商業的な XB-5139 樹脂はその粘度において有意の 24% の増加を示し、したがって実施例 12 のビニルエーテル/エポキシ配合物と比較してより低い熱安定性を示した。

40 実施例 14

0.453pph のトリアリールスルフォニウム塩光開始剤（U VI-6974、ユニオンカーバイド社）と共に 60% のビス（4-ビニルオキシブチル）イソフタレートビニルエーテル（Vectomer 4010、アライドシグナル社）、及び 40% のビスフェノール A のジグリシジルエーテル（DER-331、ダウケミカル）を含んで成るビニルエーテルで末端が終わっている芳香族ジエステル/エポキシ配合物を製造した。この混合物（M=300）は 30℃ において粘度 150 cps の澄明な液体であった。

配合物を30℃において3DシステムモデルSLA-190立体リソグラフィー装置内の浅い皿に置いた。レーザー (He-Cd、325nm出力) を、異なった用量UVレーザー光で暴露される一連の小長方形の硬化された層を製造するのに有効に種々の速度で樹脂を横切って走査した。試験部分を暴露後に皿から取り出して、結び目 (ties) の厚さをマイクロメーターで測定した。暴露に対する厚さ (硬化深さ) のプロットは直線、2点間から $E_{eff} = 40\text{mJ}/\text{cm}^2$ を得た。

配合物は実施例9におけるようにSLA-190を「波」レーザー描写計画 (scheme) と共に使用して多層三次元診断試験部分を構築するのに使用した。試験部分の寸法をもとのCADモデルと比較して、1.5%のカール歪み因子 (CF_s) が得られた。

実施例15

実施例14の配合物を多層三次元部分を構築するために使用した。部分をタービン羽根及び外被のCADモデルからつくった。SLA-190での二次加工の後、固いプラスチックの部分を得た。その部分はもとのCADモデルの正確な描写であると思われる。

実施例16

0.457pphのトリアリールスルフォニウム塩光開始剤 (UVI-6974、ユニオンカーバイド社) と共に60%のビス (4-ビニロキシブチル) イソフタレートビニルエーテル (Vectomer4010、アライドシグナル社)、及び40%のフェノールエポキシノボラック樹脂 (Quatrex-2410、ダウケミカル社) を含んで成るビニルエーテルで末端が終わっている芳香族ジエステル/エポキシノボラック配合物を製造した。この混合物 ($M=300$) は30℃において粘度2,191cpsの澄明の液体 (微黄色) であった。

配合物を30℃において3DシステムモデルSLA-190立体リソグラフィー装置内の浅い皿に置いた。レーザー (He-Cd、325nm出力) を、異なった用量UVレーザー光で暴露される一連の小長方形の硬化された層を製造するのに有効に種々の速度で樹脂を横切って走査した。試験部分を暴露後に皿から取り出して、結び目の厚さをマイクロメーターで測定した。暴露に対する層の厚さのプロットは直線で、2点間から $E_{eff} = 25\text{mJ}/\text{cm}^2$ を得た。

配合物は実施例9におけるようにSLA-190を「波」レーザー描写計画と共に使用して多層三次元診断試験部分を構築するのに使用した。試験部分の寸法をもとのCADモデルと比較して9%のカール歪み因子 (CF_s) が得られた。

実施例17

実施例16の配合物を多層三次元部分をつくるのに使用した。部分をタービン羽根及び外被のCADモデルからつくった。SLA-190での二次加工の後、固いプラスチックの部分を得た。その部分はもとのCADモデルの正確な描写であると思われる。

実施例18

実施例16の配合物を多層三次元部分をつくるのに使用した。部分をディストリビュータキャップ及び外被のCADモデルからつくった。SLA-190での二次加工の後、固いプラスチックの部分を得た。その部分はもとのCADモデルの正確な描写であると思われる。

実施例19

0.48pphのトリアリールスルフォニウム塩光開始剤 (UVI-6974、ユニオンカーバイド社) と共に60.5%のビス (4-ビニロキシブチル) イソフタレートビニルエーテル (Vectomer4010、アライドシグナル社)、及び25.5%のフェノールエポキシノボラック樹脂 (Quatrex-2410、ダウケミカル社)、及び14%のビスフェノールAのジグリシジルエーテル (DER-332、ダウケミカル社) を含んで成るビニルエーテルで末端が終わっている芳香族ジエステル/エポキシノボラック/ジグリシジル芳香族エーテル配合物を製造した。この混合物 ($M=300$) は30℃で粘度497cpsの澄明の液体 (微黄色) であった。

配合物を30℃において3DシステムモデルSLA-190立体リソグラフィー装置内の浅い皿に置いた。レーザー (He-Cd、325nm出力) を、異なった用量UVレーザー光で暴露される一連の小長方形の硬化された層を製造するのに有効に種々の速度で樹脂を横切って走査した。試験部分を暴露後に皿から取り出して、結び目の厚さをマイクロメーターで測定した。暴露に対する層の厚さのプロットは直線で、2点間から $E_{eff} = 25\text{mJ}/\text{cm}^2$ を得た。

配合物は実施例9のようにSLA-190を「波」レーザー描写計画と共に使用して多層三次元診断試験部分を構築するのに使用した。試験部分の寸法をもとのCADモデルと比較して15%のカール歪み因子 (CF_s) が得られた。

実施例20

MDI及びポリ (プロピレンアジペート) 及びシクロヘキサンジメタノールビニルエーテル (CHMVE) の反応生成物であるポリウレタンオリゴマー (Vectomer (商標) 2010、アライドシグナル社) 13重量%を、15重量%のトリメチロールプロパントリビニルエーテル (TMPTVE)、38重量%のCHVE、34重量%ビスフェノールAのジグリシジルエーテルエーテル (DER-331、ダウケミカル社) 及び光開始剤として0.50pphのトリアリールスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート (UVI-6974、ユニオンカーバイド社) と混合して配合物を製造した。この混合物は $M=169$ の値を有した。

配合物を30℃において3DシステムモデルSLA-190立体リソグラフィー装置内の浅い皿に置いた。実施例5のように、レーザー (He-Cd、325nm出力) を、種々の速度で樹脂を横切って走査した。64.8mJ/cm²の E_{eff} 値が決定された。

後硬化の効果を、UV効果されたフィルム及びUV硬化され次の後硬化されたフィルムの鉛筆硬度試験により測定した。6ミル (0.15mm) のフィルムを25℃及び29%の相対湿度において420mJ/cm²で硬化し、5分後に鉛筆硬度

25

試験により試験をした。他のフィルムは100℃において30分後硬化した。次に試験を行った。硬度はフィルムを引き裂かない最も硬い鉛筆として報告した。結果を次の表に示す。

表D

硬化	鉛筆硬度
UVのみ	2B
UV及び熱	>6H

熱後硬化がフィルム強度における有意の増加を与えることが分かる。

実施例21

ポリテトラヒドロフラン（分子量250、BASF社）及びアセチレンの反応生成物であるポリエーテルオリゴマー54重量%を、46重量%のDER-331及び0.50pphのUVI-6974と混合して配合物を製造した。この混合物はM=323の値を有した。

配合物を30℃において3DシステムモデルSLA-190立体リソグラフィー装置内の浅い皿に置きそして実施例5において記述したように試験した。14.5mJ/cm²のE_{crit}値が決定された。

鉛筆硬度試験を実施例20において記述したように実施し、次の結果を得た。

表E

硬化	鉛筆硬度
UVのみ	3B
UV及び熱	>6H

実施例22

ポリテトラヒドロフラン（分子量250、BASF社）、ジメチルアジペート、及びビス（4-ビニロキシブチル）イソフタレート（Vectomer（商標）、4010、アライドシグナル社）の反応生成物であるビニルエーテルで端がキャップされたポリエーテルオリゴマー19重量%を、29重量%のDER-331、15重量%のTMPTVE及び0.44pphのUVI-6974と混合して配合物を製造した。この混合物はM=172の値を有した。

配合物を30℃において3DシステムモデルSLA-190立体

26

リソグラフィー装置内の浅い皿に置きそして実施例5において記述したように試験した。26.2mJ/cm²のE_{crit}値が決定された。

鉛筆硬度試験を実施例20において記述したように実施し、次の結果を得た。

表F

硬化	鉛筆硬度
UVのみ	> 6H（柔軟）
UV及び熱	> 6H（脆い）

10 実施例23

実施例22のオリゴマー30重量%、24重量%のTMPTVE、46重量%のCyracure6110（環状脂肪族エポキシ、ユニオンカーバイド社）及び0.50pphのUVI-6974と混合して配合物を製造した。この混合物はM=303の値を有した。

配合物を3DシステムSLA-190装置中の浅い皿の中に置き、実施例5において記述したように試験を行った。E_{crit}の値として29.8mJ/cm²が決定された。

鉛筆硬度試験を実施例20において記述したように実施し、次の結果を得た。

20

表G

硬化	鉛筆硬度
UVのみ	6B
UV及び熱	>6H

56重量%のビス（4-ビニロキシブチル）イソフタレート（Vectomer（商標）4010、アライドシグナル社）、44重量%のDER331及び0.475pphのUVI-6974を混合して配合物を製造した。この混合物はM=328の値を有した。

配合物を3DシステムSLA-190装置中の浅い皿の中に置き、実施例5において記述したように試験を行った。E_{crit}の値として21.1mJ/cm²が決定された。

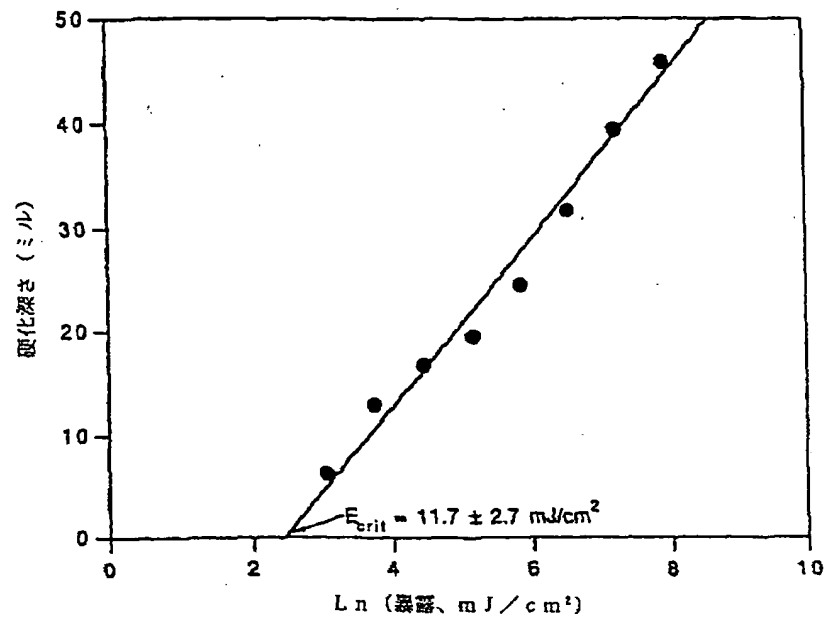
30

鉛筆硬度試験を実施例20において記述したように実施し、次の結果を得た。

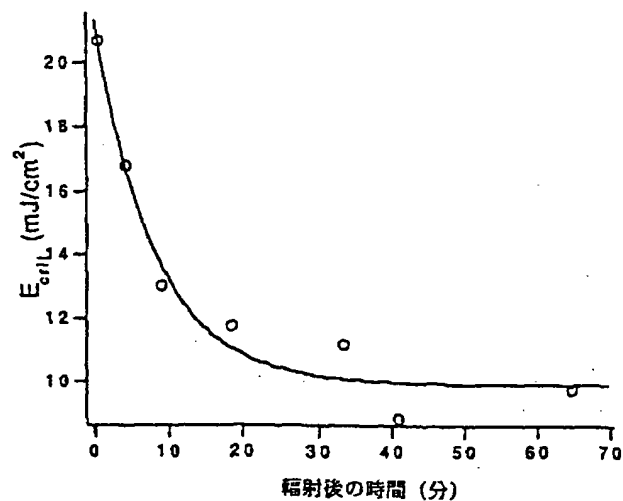
表H

硬化	鉛筆硬度
UVのみ	5H
UV及び熱	>6H

【第1図】



【第2図】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁸

G 0 3 F 7/029

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 F 7/029

(72) 発明者

スナイダー, ジェームズ・ロナルド
アメリカ合衆国イリノイ州60657, シカ
ゴ, ウェスト・ベルモント 908, サー
ド・フロアー

(72) 発明者

シッツマン, ユージン・ヴァレンタイン
アメリカ合衆国イリノイ州60016, デ
ス・ブレインズ, ガレオン・ウェイ
451

(72) 発明者 バーネス, ダリル・キース
 アメリカ合衆国イリノイ州60104, ペル
 ウッド, トワイニング・アベニュー
 4925

(72) 発明者 グリーン, ジョージ・デーヴィッド
 アメリカ合衆国イリノイ州60068, パー
 ク・リッジ, メイフィールド・ドライブ
 2741

(56) 参考文献 特開 平 1 - 213304 (J P , A)
 特開 昭 59 - 193917 (J P , A)
 特開 平 1 - 126638 (J P , A)